

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

REPUBLIC OF FRANCE
NATIONAL INSTITUTE
OF INDUSTRIAL PROPERTY
PARIS

(11) Publication Number:
(To be used only for
reproduction orders).

2.287.432

A1

APPLICATION OF PATENT OF INVENTION

No. 74 34118

(54) New fluorinated ethers and their preparation process.

(51) International Classification (Int. Cl.²).

C 07 C 43/12; C 07 D 303/20.

(22) Date of Deposit

October 10, 1974, at 3:26 p.m.

(33) (32) (31) Conventional Priority:

(41) Laid Open Date:

BOPI - "Listes" No. 19 of 05/07/76

(71) Depositor: SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS, residing in
France.

(72) Invention of: Serge Lecolier, Daniel Boutte and Olivier Reboul.

(73) Owner: Same as (71)

(74) Attorney:

The subject of the present invention is a new preparation process for fluorinated ethers and, as new industrial products, fluorinated ethers obtained with this process.

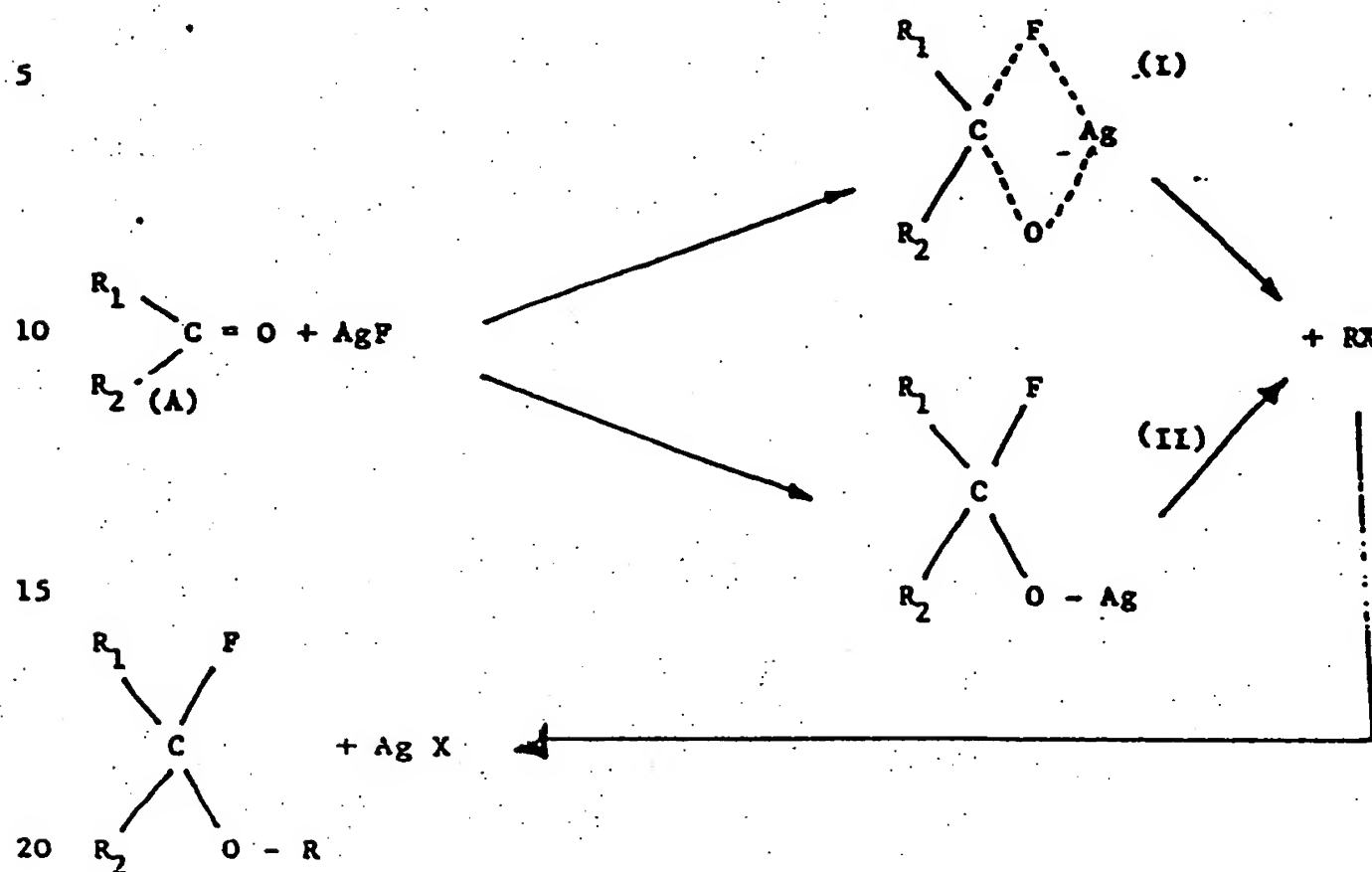
It is known by the English patent No. 1.153.187 and American patents Nos. 3.361.685, 3.504.000, 3.766.219 of PITTMAN and coll. and 3.549.711 of MERRILL and coll. for preparing fluorinated ethers from organic halogenides and organic perfluorinated compounds of alkaline metals.

PITTMAN and coll. describe glycidic fluorinated ethers obtained by action of an epihalohydrine on fluorocarbinolate of alkaline metal. The reaction is done between 50 and 100°C, this range of temperature hurts the final product quality, reactive agents being not much stable at these temperatures. Yields are medium, about 70%. MERRILL and coll. describe fluorinated ethers obtained by action of an organic halogenide on perfluoroalcoholate of alkaline metal. Yields obtained are widely variable and the preparation must be operated under severe conditions of temperature and pressure. In the application for a French patent registered with the No. 73 - 46778, the applicant also describes certain fluorinated ethers obtained by action of an oxygenated complex of a perfluorinated silver with an organic halogenide.

However until now, no one has prepared fluorinated ethers of the type $R_f - CF_2 - O - R$ where R_f is a perfluorinated aliphatic chain and R an eventually substituted aliphatic radical. People do not know how to synthesize fluorinated ethers by action of an organic halogenide on silver perfluoroalcoholate or on an AgF - perfluoroketone complex, products in situ in an aprotic polar solvent, under ordinary conditions of temperature and pressure, with an excellent yield.

The process according to this invention consists, in a first phase, of producing a perfluorinated organic silver in solution by action of a perfluorocarbonyl compound on a suspension of silver fluoride in an aprotic polar solvent. Depending on whether said perfluorocarbonyl compound is a perfluoroketone or a fluoride of a perfluorinated acid, an AgF - perfluoroketone or a silver perfluoroalcoholate will be obtained. In a second

phase, the process consists of reacting said perfluorinated organic silver in solution, with an organic halogenide having the general formula RX , according to the following general reaction:



where R_1 is a perfluorinated alkylene chain, linear or branched, having 1 to 12 carbon atoms, where R_2 is, either the fluorine, at which case the perfluorocarbonyl compound (A) is a fluoride of perfluorinated acid and the product of its reaction on AgF is a silver perfluoroalcoholate (II), or a perfluorinated alkylene chain, linear or branched, having 1 to 12 carbon atoms, at which case the carbonyl compound (B) is a perfluoroketone and the product of its reaction on AgF is an AgF - perfluoroketone complex (I).

Naturally, without exiting from the framework of the process of this invention, compound (A) may be a perfluorodiacid fluoride. In the previous equation, RX designates an organic halogenide being able to comprise several X type atoms, identical or different, chosen from the group made up of chlorine, bromine and iodine, R being an alkylene or alkylarylene chain, linear or branched, capable of having functional groups chosen from those made up

with groupings of nitroso, nitro, sulfoxides, phosphine oxides, ethylene double liaisons, epoxy, chlorine, bromine, fluorine and iodine.

Advantage of the process according to this invention is this process is more accessible to the industry than previously known processes. In fact, operational conditions are less severe, yields are in general about 100%, there are no secondary reactions and the process application is not limited to only few organic halogenides: taken into consideration of the very high cost of fluorinated raw materials, the advantage offered by the characteristics of the process of this invention is much appreciated.

Detail on how to use the process according to this invention is described hereafter:

The process is done at ambient temperature in solvent medium. The choice of solvent is important and in general an aprotic polar solvent is chosen, solvent good for favoring reactions of the SN_2 type. The solvent is imperatively, rigorously anhydrous due to the very strong tendency to hydrolysis of silver perfluoroalcoholate or AgF - perfluoroketone complexes.

The process is operated in two phases. In the first phase, a preparation in situ of either the silver perfluoroalcoholate, or the AgF - perfluoroketone is done. Preparation of silver perfluoroalcoholate is the subject of a patent application jointly deposited with the present application and is done at ordinary temperature in an aprotic polar solvent by action of perfluoroacid fluoride on a suspension of silver fluoride in said solvent.

The solvent, the reactive agents, the equipment should be perfectly anhydrous and in addition the atmosphere inert.

Preparation of AgF - perfluoroketone complex is done under lightly different conditions. In a chamber, a partial vacuum is provided above a suspension of silver fluoride in an aprotic polar solvent freshly distilled, gas removed and dry and then the perfluoroketone is introduced. There is then in the chamber a perfluoroketone pressure lightly greater than the atmospheric pressure. Gas absorption by the suspension is done by contact with the liquid surface and is favored by agitation. The chamber is maintained at a temperature close to

0°C, heating may be detrimental to the complex which is not much stable. In general, absorption is over at the end of one hour. Disappearance of silver fluoride indicates the formation of a compound, which reveals, by its MNR spectrum of fluorine, to be an AgF - perfluoroketone complex and not a silver perfluoroalcoholate as in the case of perfluoroacid fluorides.

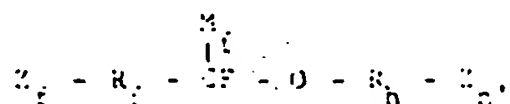
In a second phase, perfluorinated organic silver (AgF - perfluoroketone or silver perfluoroalcoholate) is allowed to react with an organic halogenide of the previously defined RX type. For this phase, it is not necessary to isolate the complex or the alcoholate which may be conserved in solution in said aprotic polar solvent. A stoichiometric amount of the organic halogenide, as defined in equations I or II, will be added to said complex or said alcoholate in solution. The addition is done without any particular precaution under normal ambient conditions of temperature and pressure, reactive agents remained, however, exempt from humidity. At the end of one-half hour, the reaction is over and fluorinated ether is isolated by distillation of the reaction product:

The yield is greater than 75% and in general, close to 100%. Fluorinated ether is characterized by its MNR spectrum of fluorine.

In general, it will be possible to use an aprotic polar solvent chosen, for example, from the group made up with hexamethyl phosphotriamide, dimethylsulfoxide, dimethylethers of ethyleneglycol, of diethyleneglycol, of triethyleneglycol, acetonitrile, N,N-dimethylformamide, the last two solvents being the preferred ones.

On the other hand, in certain cases the organic halogenide molecule lends itself with much difficulty to the previous elimination and less severe conditions should be used to accelerate the reaction speed: it will be possible, for instance, to heat the reaction mixture for 4 hours at 80°C, while conserving an important yield of pure product.

This invention also relates, as new industrial products, to fluorinated ethers having the following general formula:



where M_f is chosen from the group made up with

fluorine, at which case:

R_f is a perfluorinated alkylene chain, linear or branched, comprising 1 to 12 carbon atoms,

R_h is an alkylene or alkylarylene chain, linear or branched, capable of having groupings nitro, epoxy, unsaturations and halogen atoms.

Z_h is chosen from the group made up with the grouping $-O-R_h-Z_n$, at which case Z_h is a hydrogen atom, and the fluorine, at which case Z_h is a hydrogen atom or a group $-O-CF_2-R_f-F$.

trifluoromethyl group, at which case:

R_f is a perfluoromethylene group.

R_h is a methylene group.

Z_f is a fluorine atom.

Z_h is chosen from the group made up with the radicals n-propyl, bromo-3, propyl and perfluoroisopropoxy-1 propyl.

The following examples are given as illustration of the process according to this invention and use various perfluorocarbonyl compounds.

Example 1: Synthesis of perfluoroisopropoxy-1 n-butene.

First, preparation of an AgF - perfluoroketone then said fluorinated ether.

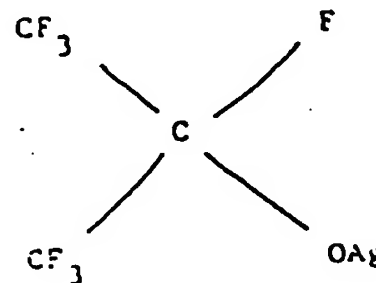
In a 1 liter reactor containing a suspension of 12.7 grams (0.1 mole) of silver fluoride in 200 ml of acetonitrile freshly distilled and gas removed, a partial vacuum of the container is made and 16.6 grams (0.1 mole) of perfluoroketone are introduced into the reactor. Temperature of the reactor is maintained at $0^\circ C$ and the mixture is stirred for 1 hour. Obtained solution is lightly brown.

Obtained product is characterized by its MNR spectrum of fluorine, its acetonitrile solvent, its displacements calculated with regard to external trifluoroacetic acid (TFA):

singulet at 7.0 ppm

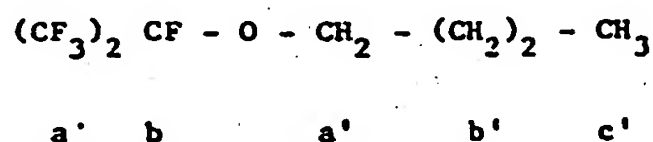
Therefore the compound is not a silver alcoholate:

but a $(CF_3)_2 CO, AgF$.



In a second phase, 13.7 grams (0.1 mole) of n-butyl bromide are added to the above obtained complex solution. The reaction is over at the end of one half hour at ambient temperature. Obtained fluorinated ether is isolated by distillation of the reaction product. 22 grams of perfluoroisopropoxy-1 n-butane are obtained, i.e. a yield of 91%.

This ether boils at 58°C and gives out the following MNR spectrums:



MNR spectrum ^1H : The operation is done in carbon tetrachloride, reference product being the trimethylsilane (TMS).

a': massif centered at 4 ppm

b': massif centered at 0.98 ppm and 1.9 ppm.

MNR spectrum ^{19}F : The operation is also done in carbon tetrachloride, external reference product being the trifluoroacetic acid (TFA).

a: massif centered at +4.0 ppm

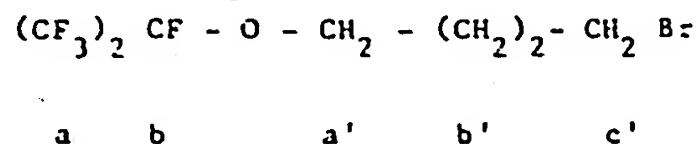
b: massif centered at +64.0 ppm.

Example 2: Synthesis of perfluoroisopropoxy-1 bromo-4 butane.

Organic silver complex is prepared as in example 1 then the complex is allowed to react with 0.1 mole of dibromo-1,4 n-butane. 30 grams of perfluoroisopropoxy-1 bromo-4 butane are obtained, i.e. a yield of 93%.

Obtained ether boils at 96°C and has the following MNR spectrums:

MNR spectrum ^1H : Solvent CCl_4 , reference product being the TMS.



a': massif centered at 4.03 ppm

b': massif centered at 1.82 ppm.

c': massif centered at 3.63 ppm.

MNR spectrum ^{19}F : Solvent CCl_4 , external reference product being the TFA

a: massif centered at +4.3 ppm

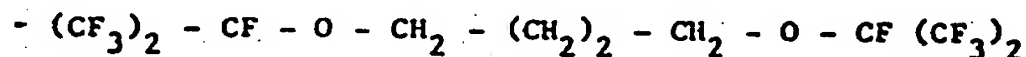
b: massif centered at +64.5 ppm.

Example 3: Synthesis of diperfluoroisopropoxy-1,4 butane.

0.2 mole of organic silver complex in the example 1 is allowed to react with 0.1 mole of dibromo-1,4 butane. 38 grams of diperfluoroisopropoxy-1, 4 butane are obtained, i.e. a yield of 89%.

Obtained ether boils at 90°C and gives out the following MNR spectrums:

MNR spectrum ^1H : Solvent CCl_4 , reference product being the TMS.



a b a' b' a' b a

a': massif centered at 4.12 ppm.

b': massif centered at 1.85 ppm.

MNR spectrum ^{19}F : Solvent CCl_4 , external reference product being the TFA.

a: massif centered at +4.0 ppm.

b: massif centered at +64.0 ppm.

Example 4: Synthesis of benzyloxy-1 n-perfluorooctane.

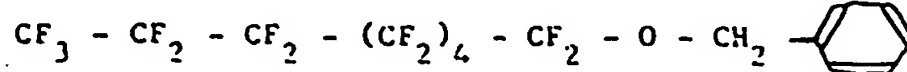
0.1 mole of silver perfluorooctanolate is prepared by reacting 0.1 mole of perfluorooctanoic fluoride with a suspension of 0.1 mole of silver fluoride in 500 ml of N,N-dimethylformamide, at 25°C in dry nitrogen atmosphere.

Then, 0.1 mole of benzyl bromide is added to the obtained alcoholate. The reaction is over at the end of one half hour and fluorinated ether is isolated by distillation.

47 grams of benzyloxy-1 n-perfluorooctane are obtained which boils at 120°C under 10 mm of mercury. The yield is therefore 90%.

Obtained ether is characterized by the following MNR spectrums:

MNR spectrum ^1H : Solvent CCl_4 , reference product being the TMS.



a d e c b a' b'

a: singulet at 5.3 ppm.

b: singulet at 7.37 ppm.

MNR spectrum ^{19}F : Solvent CCl_4 , external reference product being the TFA.

a: massif centered at +5.05 ppm.

b: massif centered at +9.0 ppm.

c: massif centered at +44.0 ppm.

d: massif centered at +47.0 ppm.

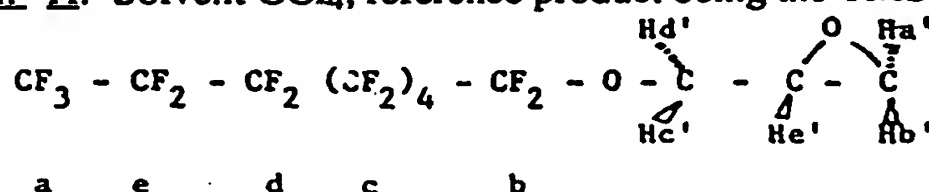
e: massif centered at +48.0 ppm.

Example 5: Synthesis of (epoxy-2,3 propoxy)-1 perfluorooctane.

0.1 mole of silver perfluorooctanolate is prepared as in example 4, then the alcoholate is allowed to react with 0.1 mole of bromo-1 epoxy-2,3 propane. The reaction mixture is heated at 80°C for 4 hours to accelerate the reaction speed.

41 grams of (epoxy-2,3 propoxy)-1 perfluorooctane are obtained, i.e. a yield of 80%. Obtained ether gives out the following MNR spectrums:

MNR spectrum ^1H : Solvent CCl_4 , reference product being the TMS



a': quadruplet at 2.5 ppm.

b': triplet at 2.73 ppm.

c': multiplet at 3.08 ppm.

d' and e': massif at 3.97 ppm.

Ja' b' = 4.5 Hz

Jc' b' = 4.5 Hz

Je' a' = 2.5 Hz.

MNR spectrum ^{19}F : Solvent CCl_4 , external reference product being the TFA.

a: massif centered at +5.5 ppm.

b: massif centered at +9.75 ppm.

c: massif centered at +41.1 ppm.

d: massif centered at +44.0 ppm.

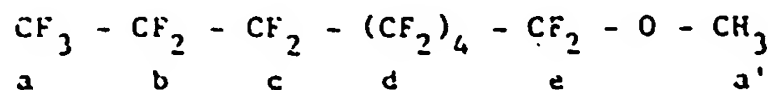
e: massif centered at +45.0 ppm.

Example 6: Synthesis of methoxy-1 perfluorooctane.

0.1 mole of methyl iodide is allowed to react with 0.1 mole of silver perfluorooctanolate prepared as in example 4. 42 grams of methoxy-1 perfluorooctane are obtained, i.e. a yield of 93%.

Obtained ether gives out the following MNR spectrums:

MNR spectrum ^1H : Solvent CCl_4 , reference product being the TMS.



a': singulet at 2.75 ppm.

MNR spectrum ^{19}F : Solvent CCl_4 , external reference product being the TFA.

a: massif centered at +7.7 ppm.

b: massif centered at +45.8 ppm.

c: massif centered at +46.8 ppm.

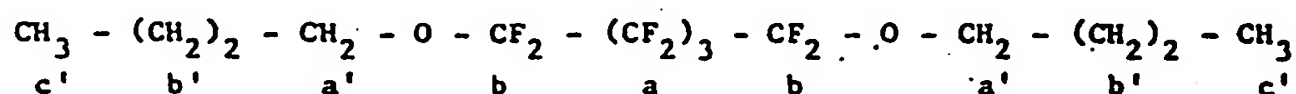
d: massif centered at +42.5 ppm.

e: massif centered at +14.2 ppm.

Example 7: Synthesis of dibutoxy-1,5 perfluoropentane.

0.1 mole of silver perfluoropentanediolate is prepared by reaction of 0.1 mole of fluoride of perfluoroglutaric acid with a suspension of 0.2 mole of silver fluoride in 1 liter of acetonitrile, at ambient temperature, in inert atmosphere. 0.2 mole of n-butyl bromide is added to the obtained silver solution. Then the solution is heated for 4 hours in solvent reflux. Obtained residue after evaporation of the solvent is distilled, and 30 grams of dibutoxy-1,5 perfluoropentane are obtained, i.e. a yield of 75%.

Obtained ether has the following formula:



and gives out the following MNR spectrums:

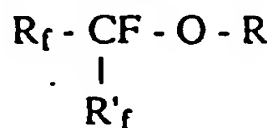
MNR spectrum ^1H : Solvent CCl_4 , reference product being the TMS.

a': triplet at 3.95 ppm.

b', c': massif centered at 1.3 ppm.

$J_{a'b'} = 6 \text{ Hz}$.

Obtained fluorinated ethers in previous examples are new, and not only the large variety of organic halogenides in use but also fluorinated chains, shows the generality of the process of this invention. This invention brings therefore a considerable progress in the field of the above-mentioned fluorinated ethers, because, until today, people did not know how to prepare ethers having the formula $\text{R}_f - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{R}$ and ethers having the formula



could not be obtained only in certain cases, under severe conditions and mediocre yields.

Fluorinated ethers of this invention have notably an application as hypnotic and anesthetic agents, principally for those whose the boiling point is low, such as perfluoroisopropoxy-1 butane and an application as monomers useful for preparing heat-stable, fire-resistant or self-lubricant polymers such as (epoxy-2,3 propoxy)-1 perfluorooctane.

All these ethers, because of their properties, are also useful in phyto-sanitary and phyto-pharmaceutical fields.

CLAIMS

- 1) Fluorinated ethers having the general formula:
$$\begin{array}{c} M_f \\ | \\ Z_f - R_f - CF - O - R_h - Z_h \end{array}$$
 where M_f is chosen from the group made up with:

fluorine, at which case:

R_f is a perfluorinated alkylene chain, linear or branched, comprising 1 to 12 carbon atoms, R_h is an alkylene or alkylarylene chain, linear or branched, being able of having groupings nitro, epoxy, and halogen atoms.

Z_f is chosen from the group made up with grouping - O - R_h - Z_h , at which case Z_h is a hydrogen atom, and the fluorine, at which case, Z_h is a hydrogen atom.

trifluoromethyl group, at which case:

R_f is a perfluoromethylene group.

R_h is a methylene group.

Z_f is a fluorine atom.

Z_h is chosen from the group made up with n-propyl, bromo-3 propyl and perfluoroisopropoxy-1 propyl radicals.

- 2) Manufacturing process of fluorinated ethers having the general formula:
$$\begin{array}{c} R_1 - CF - OR \\ | \\ R_2 \end{array}$$

where R_1 is a perfluorinated alkylene chain, linear or branched, having 1 to 12 carbon atoms, R_2 is chosen from the group made up with fluorine and a type R_1 chain, R is an alkylene or alkylarylene chain, linear or branched, being able of having groupings nitro-epoxy, unsaturations and halogen atoms, characterized by the fact that an organic halogenide comprising one or several halogen atoms chosen from the group made up with fluorine, chlorine, bromine, and iodine atoms, having the general formula RX where R the above-defined group, is allowed to react with a perfluorinated organic silver prepared by reaction of a suspension of silver fluoride with a perfluorocarbonyl compound chosen from the group made up with perfluoroketones and perfluoroacid fluorides, in an aprotic polar solvent, at temperature ranging between 10 and 80°C, under atmospheric atmosphere and rigorously anhydrous conditions.

- 3) Process according to claim 2, characterized by the fact that the perfluorinated organic ketones is prepared by reaction of the corresponding perfluoroketone with a suspension of silver fluoride, in an aprotic polar solvent, at ambient temperature, in inert atmosphere, under rigorously anhydrous conditions.
- 4) Process according to any one of claims 2 or 3, characterized by the fact that the aprotic polar solvent is chosen from the group made up with hexamethylphosphotriamide, N,N-dimethylformamide, dimethylsulfoxide, acetonitrile, dimethylethers of ethyleneglycol, of diethyleneglycol and of triethyleneglycol.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 287 432

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 74 34118

(54)

Nouveaux éthers fluorés et leur procédé de préparation.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²).

C 07 C 43/12; C 07 D 303/20.

(22)

Date de dépôt

10 octobre 1974, à 15 h 26 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 19 du 7-5-1976.

(71)

Déposant : **SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS, résidant en France.**

(72)

Invention de : **Serge Lecolier, Daniel Boutte et Olivier Reboul.**

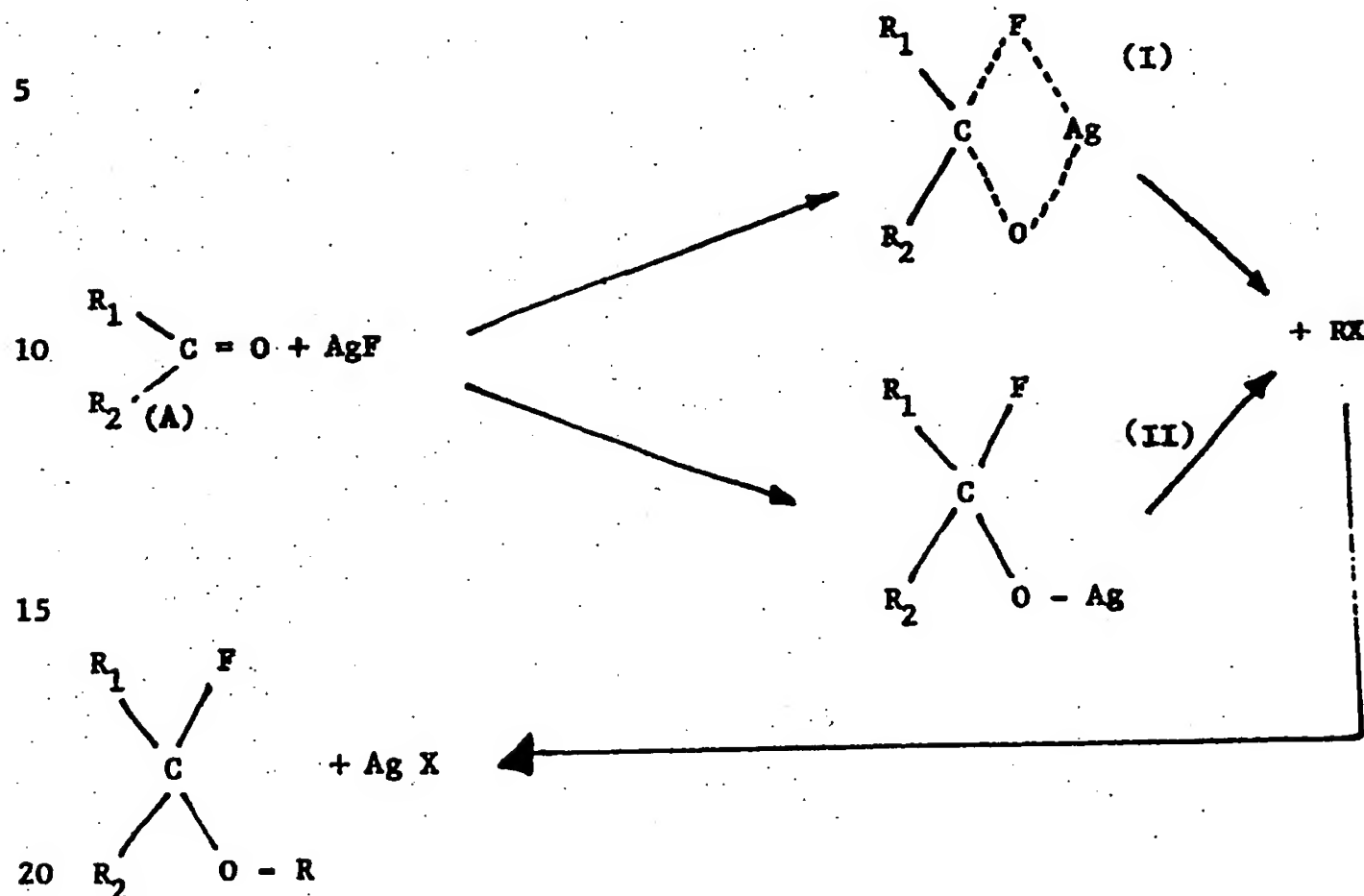
(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire :

à faire agir ledit organoargentique perfluoré en solution, sur un halogénure organique de formule générale RX , suivant la réaction générale suivante :



où R_1 est une chaîne alkylène perfluorée, linéaire ou ramifiée ayant entre 1 et 12 atomes de carbone, où R_2 est, soit le fluor, auquel cas le composé perfluorocarbonylé (A) est un fluorure d'acide perfluoré et le produit de sa réaction sur AgF est un perfluoroalcoolate d'argent (II), soit une chaîne alkylène perfluorée, linéaire ou ramifiée ayant entre 1 et 12 atomes de carbone, auquel cas le composé carbonylé (B) est une perfluorocétone et le produit de sa réaction sur AgF est un complexe AgF - perfluorocétone (I).

Il est bien entendu que, sans sortir du cadre du procédé de l'invention, le composé (A) peut être un fluorure de perfluorodiacide. Dans l'équation précédente, RX désigne un halogénure organique pouvant comporter plusieurs atomes du type X , identiques ou non, choisis dans le groupe constitués par le chlore, le brome et l'iode, R étant une chaîne alkylène, ou alkylarylène, linéaire ou ramifiée, pouvant comporter des groupements fonctionnels choisis dans le groupe

maintenue à une température voisine de 0° C, l'échauffement pouvant nuire au complexe peu stable. L'absorption est terminée au bout d'une heure en général. La disparition du fluorure d'argent indique la formation d'un composé, qui s'avère, par son spectre de RMN du fluor, être un complexe AgF - perfluorocétone et non un perfluoroalcoolate d'argent comme dans le cas des fluorures de perfluoroacides.

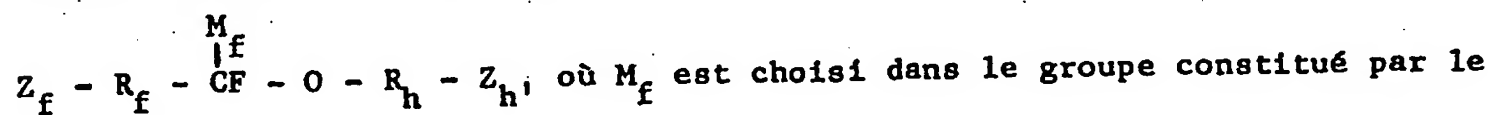
Dans un second temps, on fait agir l'organoargentique perfluoré (AgF - perfluorocétone ou perfluoroalcoolate d'argent) sur un halogénure organique du type RX, précédemment défini. Pour cette étape, il n'est pas nécessaire d'isoler le complexe ou l'alcoolate, qu'on pourra conserver en solution dans ledit solvant polaire aprotique. On ajoutera audit complexe ou audit alcoolate en solution, la quantité stoechiométrique d'halogénure organique, comme définie dans les équations I ou II. L'addition se fait sans précaution particulière dans les conditions ambiantes de température et de pression, les réactifs demeurant cependant exempts d'humidité. Au bout d'une demi-heure, la réaction est terminée et l'éther fluoré est isolé par distillation du brut réactionnel :

le rendement est supérieur à 75 % et en général voisin de 100 %. L'éther fluoré est caractérisé par son spectre RMN du fluor.

D'une façon générale, on pourra utiliser un solvant polaire aprotique choisi par exemple dans le groupe constitué par l'hexaméthyl phosphotriamide, le diméthylsulfoxyde, les diméthyléthers d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol, de triéthylèneglycol, l'acétonitrile, le NN-diméthylformamide, ces deux derniers solvants étant préférés.

D'autre part, dans certains cas la molécule d'halogénure organique se prête plus difficilement à l'élimination précédente et il faut recourir à des conditions peu sévères pour accélérer la vitesse de réaction : on pourra, par exemple, chauffer le mélange réactionnel pendant 4 heures à 80° C, tout en conservant un rendement important en produit pur.

L'invention concerne également, à titre de produits industriels nouveaux, des éthers fluorés de formule générale :



fluor, auquel cas :

tion du brut réactionnel. On obtient 22 g de perfluoroisopropoxy-1 n-butane soit un rendement de 91 %.

Cet éther bout à 58° C. et donne les spectres RMN suivants :

5



a b a' b' c'

10 RMN ^1H : On opère dans le tétrachlorure de carbone, la référence étant le triméthylsilane (TMS)

a' : massif centré à 4 ppm.

b' : massif centré à 0,98 ppm et 1,9 ppm.

15 RMN ^{19}F : On opère également dans le tétrachlorure de carbone, la référence externe étant l'acide trifluoroacétique (TFA).

a : massif centré à + 4,0 ppm.

b : massif centré à + 64,0 ppm.

Exemple 2 : Synthèse de perfluoroisopropoxy-1 bromo-4 butane.

20 On prépare le complexe organoargentique comme dans l'exemple 1 et on le fait réagir sur 0,1 mole de dibromo-1,4 n-butane. On obtient 30 g de perfluoroisopropoxy-1 bromo-4 butane, soit un rendement de 93 %.

L'éther obtenu bout à 96° C et possède les spectres RMN suivants :

Spectre RMN ^1H : Solvant CCl_4 , référence TMS

25



a b a' b' c'

30 a' : massif centré à 4,03 ppm.

b' : massif centré à 1,82 ppm.

c' : massif centré à 3,63 ppm.

Spectre RMN ^{19}F : Solvant CCl_4 , référence TFA externe

35 a : massif centré à + 4,3 ppm.

b : massif centré à + 64,5 ppm.

d : massif centré + 47,0 ppm.

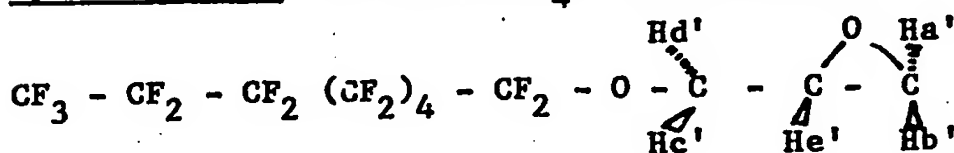
e : massif centré + 48,0 ppm.

Exemple 5 : Synthèse d'(époxy-2,3 propoxy)-1 perfluorooctane.

On prépare 0,1 mole de perfluorooctanolate d'argent comme dans l'exemple 4, qu'on fait réagir sur 0,1 mole de bromo-1 époxy-2,3 propane. Le mélange réactionnel est chauffé à 80°C pendant 4 heures pour accélérer la vitesse de réaction.

On obtient 41 g d'(époxy-2,3 propoxy)-1 perfluorooctane, soit un rendement de 80 %. L'éther obtenu a donné les spectres RMN suivant :

10 Spectre RMN ^1H : Solvant CCl_4 , référence TMS



a e d c b

15 a' : quadruplet à 2,5 ppm.

b' : triplet à 2,73 ppm.

a' : multiplet à 3,08 ppm.

d' et e' : massif à 3,97 ppm.

Ja' b' = 4,5 Hz

Jc' b' = 4,5 Hz

Je' a' = 2,5 Hz.

20 Spectre RMN ^{19}F : Solvant CCl_4 , référence TFA externe.

a : massif centré à + 5,5 ppm.

b : massif centré à + 9,75 ppm.

c : massif centré à + 41,1 ppm.

d : massif centré à + 44,0 ppm.

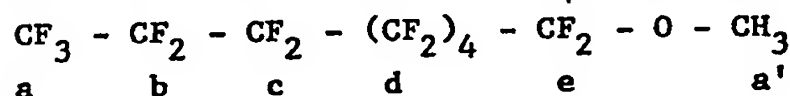
25 e : massif centré à + 45,0 ppm.

Exemple 6 : Synthèse du méthoxy-1 perfluorooctane.

On fait agir 0,1 mole d'iodure de méthyle sur 0,1 mole de perfluorooctanolate d'argent préparé comme dans l'exemple 4. On obtient 42 g de méthoxy-1 perfluorooctane, soit un rendement de 93 %.

30 L'éther obtenu a donné les spectres RMN suivants :

Spectre RMN ^1H : Solvant CCl_4 , référence TMS



a' : singulet à 2,75 ppm.

35 Spectre RMN ^{19}F : Solvant CCl_4 , référence TFA externe

a : massif centré à + 7,7 ppm.

b : massif centré à + 45,8 ppm.

c : massif centré à + 46,8 ppm.

d : massif centré à + 42,5 ppm.

RE V E N D I C A T I O N S

- 1) - Ethers fluorés de formule générale $Z_f - R_f - \overset{M_f}{\underset{|}{CF}} - O - R_h - Z_h$ où M_f est choisi dans le groupe constitué par :
- 5 le fluor, auquel cas :
- R_f est une chaîne alkylène perfluorée linéaire ou ramifiée comportant de 1 à 12 atomes de carbone,
- R_h est une chaîne alkylène ou alkylarylène, linéaire ou ramifiée pouvant comporter des groupements nitro, époxy, des insaturations et des atomes d'halogènes.
- 10 Z_f est choisi dans le groupe constitué par le groupement $- O - R_h - Z_h$, auquel cas Z_h est un atome d'hydrogène, et le fluor, auquel cas, Z_h est un atome d'hydrogène.
- un groupe trifluorométhyle, auquel cas :
- 15 R_f est un groupe perfluorométhylène.
- R_h est un groupe méthylène.
- Z_f est un atome de fluor.
- Z_h est choisi dans le groupe constitué par les radicaux n-propyle, bromo-3 propyle et perfluoroisopropoxy-1 propyle.
- 20 2) - Procédé de fabrication d'éthers fluorés de formule générale $R_1 - \overset{R_2}{\underset{|}{CF}} - OR$
- où R_1 est une chaîne alkylène perfluorée linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 12 atomes de carbone, R_2 est choisi dans le groupe constitué par le fluor et une chaîne de type R_1 , R est une chaîne alkylène ou alkylarylène linéaire
- 25 ou ramifiée pouvant comporter des groupements nitro, époxy, des insaturations et des atomes d'halogènes, caractérisé en ce que on fait agir à une température comprise entre 10 et 80°C, sous pression atmosphérique et dans des conditions rigoureusement anhydres, un halogénure organique pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'halogènes choisis par le groupe constitué par le fluor, le chlore, le brome et l'iode, de formule générale RX où
- 30 R est un groupe précédemment défini, sur une solution dans un solvant polaire aprotique d'un organoargentique perfluoré préparé par action sur une suspension de fluorure d'argent d'un composé perfluorocarbonylé choisi dans le groupe constitué par les perfluorocétones et les fluorures de
- 35 perfluoroacides.
- 3) - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'organoargentique perfluoré est préparé par action de la perfluorocétone correspondante sur une suspension de fluorure d'argent, dans un solvant polaire aprotique, à température ambiante, sous courant de gaz inerte, dans des conditions

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :

2 287 432

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 74 34118

⑤④

Nouveaux éthers fluorés et leur procédé de préparation.

⑤①

Classification internationale (Int. Cl.²).

C 07 C 43/12; C 07 D 303/20.

②②

Date de dépôt

10 octobre 1974, à 15 h 26 mn.

③③ ③② ③①

Priorité revendiquée :

④①

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 19 du 7-5-1976.

⑦①

Déposant : **SOCIÉTÉ NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS, résidant en France.**

⑦②

Invention de : **Serge Lecolier, Daniel Boutte et Olivier Reboul.**

⑦③

Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④

Mandataire :

La présente invention a pour objet un nouveau procédé de préparation d'éthers fluorés et, à titre de produits industriels nouveaux, des éthers fluorés obtenus par ce procédé.

- 5 Il est connu par le brevet anglais 1.153.187 et les brevets des Etats-Unis 3.361.685, 3.504.000, 3.766.219 de PITTMAN et coll. et 3.549.711 de MERRILL et coll. de préparer des éthers fluorés à partir d'halogénures organiques et de composés organoperfluorés de métaux alcalins.
- 10 PITTMAN et coll. décrivent des éthers fluorés de glycide obtenus par action d'une épihalohydrine sur un fluorocarbonolate de métal alcalin. La réaction est pratiquée entre 50 et 100° C ce qui nuit à la qualité du produit final, les réactifs étant peu stables à ces températures. Les rendements sont moyens, de l'ordre de 70 %. MERRILL et coll. décrivent des éthers fluorés obtenus par
- 15 action d'un halogénure organique sur un perfluoroalcoolate de métal alcalin. Les rendements atteints sont très variables et il faut opérer dans des conditions sévères de température et de pression. La demanderesse dans sa demande de brevet français, enregistrée sous le n° 73 - 46778, décrit également certains éthers fluorés obtenus par action d'un complexe oxygéné d'un argentique per-
- 20 fluoré sur un halogénure organique.

Cependant jusqu'à maintenant on n'a jamais préparé d'éthers fluorés du type $R_f - CF_2 - O - R$ où R_f est une chaîne aliphatique perfluorée et R un radical aliphatique éventuellement substitué. On ne sait pas non plus synthétiser

25 d'éthers fluorés dans des conditions peu sévères, avec de très bons rendements.

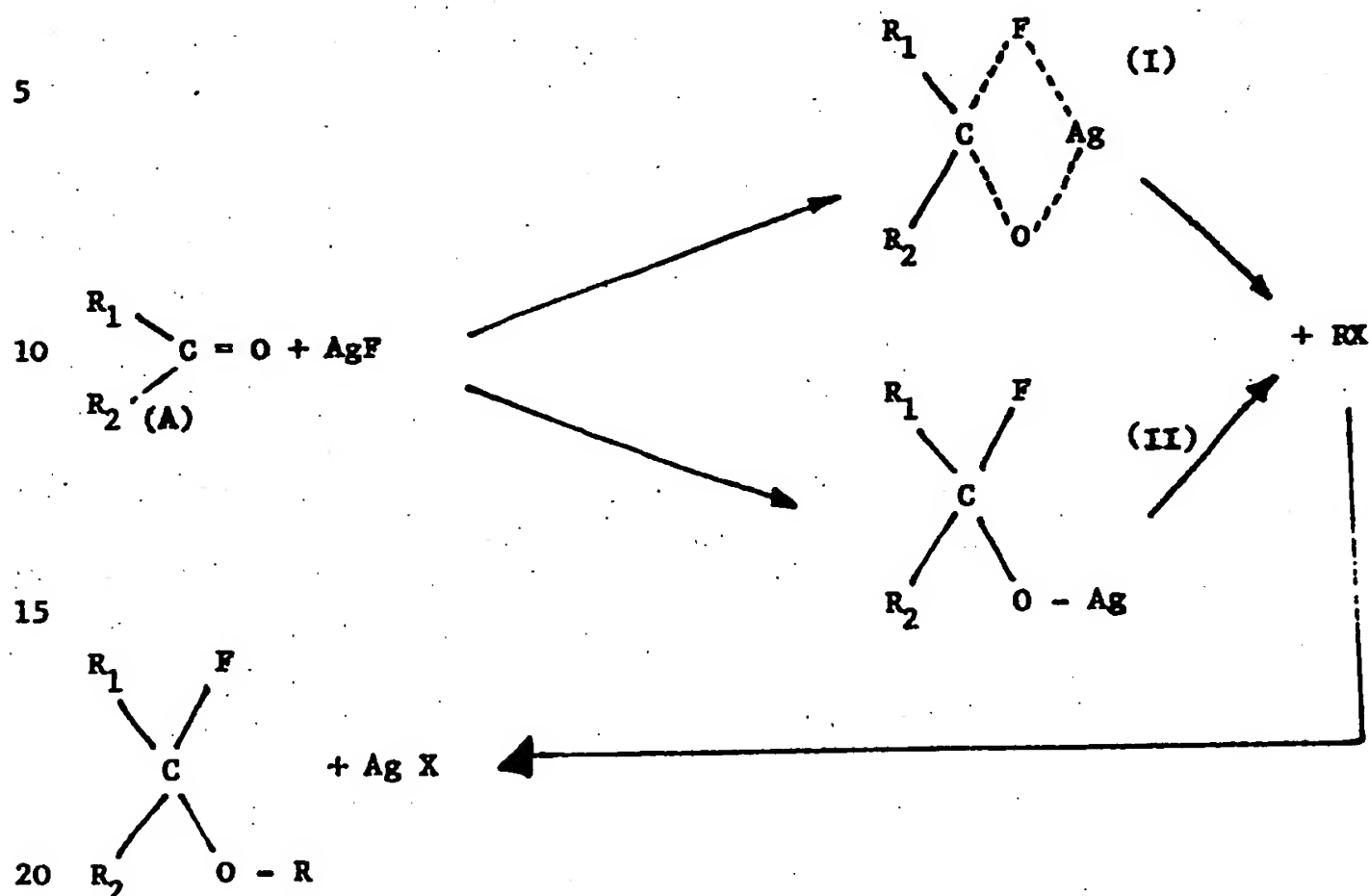
La demanderesse a maintenant découvert qu'il était possible de synthétiser des éthers fluorés par action d'un halogénure organique sur un perfluoroalcoolate d'argent ou sur un complexe AgF - perfluorocétone, produits in situ dans un

30 solvant polaire aprotique, dans des conditions de température et de pression ordinaires, avec un excellent rendement.

Le procédé selon l'invention consiste, dans un premier temps à produire en solution un organoargentique perfluoré par action d'un composé perfluorocarbonylé sur une suspension de fluorure d'argent dans un solvant polaire aprotique.

35 Suivant que ledit composé perfluorocarbonylé est une perfluorocétone ou un fluorure d'acide perfluoré, on obtient, soit un complexe AgF - perfluorocétone, soit un perfluoroalcoolate d'argent. Dans un deuxième temps, le procédé consiste

à faire agir ledit organoargentique perfluoré en solution, sur un halogénure organique de formule générale RX , suivant la réaction générale suivante :



où R_1 est une chaîne alkylène perfluorée, linéaire ou ramifiée ayant entre 1 et 12 atomes de carbone, où R_2 est, soit le fluor, auquel cas le composé perfluorocarbonylé (A) est un fluorure d'acide perfluoré et le produit de sa réaction sur AgF est un perfluoroalcoolate d'argent (II), soit une chaîne alkylène perfluorée, linéaire ou ramifiée ayant entre 1 et 12 atomes de carbone, auquel cas le composé carbonylé (B) est une perfluorocétone et le produit de sa réaction sur AgF est un complexe AgF - perfluorocétone (I).

Il est bien entendu que, sans sortir du cadre du procédé de l'invention, le composé (A) peut être un fluorure de perfluorodiacide. Dans l'équation précédente, RX désigne un halogénure organique pouvant comporter plusieurs atomes du type X , identiques ou non, choisis dans le groupe constitués par le chlore, le brome et l'iode, R étant une chaîne alkylène, ou alkylarylène, linéaire ou ramifiée, pouvant comporter des groupements fonctionnels choisis dans le groupe

constitué par les groupements nitroso, nitro, sulfones, sulfoxydes, phosphine oxydes, doubles liaisons éthyléniques, époxy, le chlore, le brome, le fluor et l'iode.

- 5 L'avantage du procédé selon l'invention est qu'il est plus accessible à l'industrie que les procédés antérieurement connus. En effet, les conditions opératoires sont peu sévères, les rendements sont en général de l'ordre de 100 %, il n'y a pas de réactions secondaires et l'application du procédé n'est pas limitée seulement à quelques halogénures organiques : compte tenu du prix très
- 10 élevé des matières premières fluorées, on comprend l'intérêt présenté par les caractéristiques propres au procédé de l'invention.

On va donner, dans ce qui suit, une description détaillée de la mise en oeuvre du procédé selon l'invention :

15

- Le procédé est conduit à température ambiante en milieu solvant. Le choix du solvant est important et on choisit en général un solvant polaire aprotique propre à favoriser les réactions de type SN_2 . Le solvant est impérativement, rigoureusement anhydre du fait de la tendance très forte à l'hydrolyse, des
- 20 perfluoroalcoolates d'argent ou des complexes AgF - perfluorocétone.

- Le procédé est mené en deux étapes. Dans un premier temps, on procède à la préparation in situ soit de perfluoroalcoolate d'argent, soit de complexe AgF - perfluorocétone. La préparation de perfluoroalcoolate d'argent fait l'objet
- 25 d'une demande déposée conjointement à la présente demande et s'effectue à température ordinaire dans un solvant polaire aprotique par action d'un fluorure de perfluoroacide sur une suspension de fluorure d'argent dans ledit solvant.

- 30 Le solvant, les réactifs, l'appareillage doivent être parfaitement anhydres et l'atmosphère être en outre inerte.

- La préparation du complexe AgF - perfluorocétone s'effectue dans des conditions légèrement différentes. Dans une enceinte, on fait un vide partiel au-dessus
- 35 d'une suspension de fluorure d'argent dans un solvant polaire aprotique fraîchement distillé, dégazé et sec et on introduit la perfluorocétone. Il règne alors dans l'enceinte une pression de perfluorocétone légèrement supérieure à la pression atmosphérique. L'absorption du gaz par la suspension se fait par contact à la surface du liquide et est favorisée par agitation. L'enceinte est

maintenue à une température voisine de 0° C, l'échauffement pouvant nuire au complexe peu stable. L'absorption est terminée au bout d'une heure en général. La disparition du fluorure d'argent indique la formation d'un composé, qui s'avère, par son spectre de RMN du fluor, être un complexe AgF - perfluorocétone et non un perfluoroalcoolate d'argent comme dans le cas des fluorures de perfluoroacides.

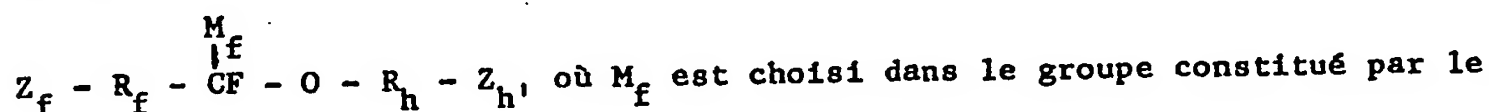
Dans un second temps, on fait agir l'organoargentique perfluoré (AgF - perfluorocétone ou perfluoroalcoolate d'argent) sur un halogénure organique du type RX, précédemment défini. Pour cette étape, il n'est pas nécessaire d'isoler le complexe ou l'alcoolate, qu'on pourra conserver en solution dans ledit solvant polaire aprotique. On ajoutera audit complexe ou audit alcoolate en solution, la quantité stoechiométrique d'halogénure organique, comme définie dans les équations I ou II. L'addition se fait sans précaution particulière dans les conditions ambiantes de température et de pression, les réactifs demeurant cependant exempts d'humidité. Au bout d'une demi-heure, la réaction est terminée et l'éther fluoré est isolé par distillation du brut réactionnel :

le rendement est supérieur à 75 % et en général voisin de 100 %. L'éther fluoré est caractérisé par son spectre RMN du fluor.

D'une façon générale, on pourra utiliser un solvant polaire aprotique choisi par exemple dans le groupe constitué par l'hexaméthyl phosphotriamide, le diméthylsulfoxyde, les diméthyléthers d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol, de triéthylèneglycol, l'acétonitrile, le NN-diméthylformamide, ces deux derniers solvants étant préférés.

D'autre part, dans certains cas la molécule d'halogénure organique se prête plus difficilement à l'élimination précédente et il faut recourir à des conditions peu sévères pour accélérer la vitesse de réaction : on pourra, par exemple, chauffer le mélange réactionnel pendant 4 heures à 80° C, tout en conservant un rendement important en produit pur.

L'invention concerne également, à titre de produits industriels nouveaux, des éthers fluorés de formule générale :



fluor, auquel cas :

R_f est une chaîne alkylène perfluorée linéaire ou ramifiée comportant de 1 à 12 atomes de carbone, R_h est une chaîne alkylène ou alkylarylène linéaire ou ramifiée pouvant comporter des groupements nitro, époxy, des insaturations et des atomes d'halogènes.

- 5 Z_h est choisi dans le groupe constitué par le groupement $-O-R_h-Z_h$, auquel cas Z_h est un atome d'hydrogène, et le fluor, auquel cas Z_h est un atome d'hydrogène ou un groupe $-O-CF_2-R_f-F$.

un groupe trifluorométhyle, auquel cas :

- 10 R_f est un groupe perfluorométhylène.
 R_h est un groupe méthylène.
 Z_f est un atome de fluor.
 Z_h est choisi dans le groupe constitué par les radicaux n-propyle, bromo-3 propyle et perfluoroisopropoxy-1 propyle.

15

Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration du procédé selon l'invention et mettent en oeuvre divers composés perfluorocarbonylés.

Exemple 1 : Synthèse du perfluoroisopropoxy-1 n-butane.

On prépare d'abord un complexe AgF-perfluoroacétone puis ledit éther fluoré.

20

Dans un réacteur de 1 litre contenant une suspension de 12,7 g (0,1 mole) de fluorure d'argent dans 200 ml d'acétonitrile fraîchement distillé et dégazé, on fait un vide partiel et on introduit 16,6 g (0,1 mole) de perfluoroacétone. On maintient la température du réacteur à 0° C et on agite le mélange pendant

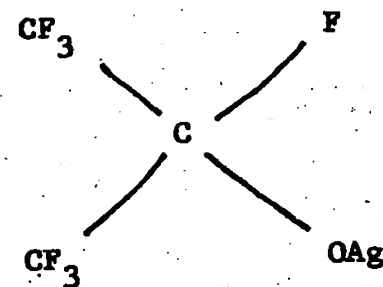
25 1 heure. La solution obtenue est légèrement brune.

Le produit obtenu a été caractérisé par son spectre RMN du fluor, solvant acétonitrile, déplacements calculés par rapport à l'acide trifluoroacétique externe (TFA) :

30

singulet à 7,0 ppm.

Le composé n'est donc pas l'alcoolate d'argent :



35 mais un complexe $(CF_3)_2 CO, AgF$.

On ajoute, dans une deuxième étape 13,7 g (0,1 mole) de bromure de n-butyle à la solution de complexe obtenue ci-dessus. La réaction est terminée au bout d'une demi-heure à température ambiante. On isole l'éther fluoré obtenu par distilla-

tion du brut réactionnel. On obtient 22 g de perfluoroisopropoxy-1 n-butane soit un rendement de 91 %.

Cet éther bout à 58° C. et donne les spectres RMN suivants :

5



a b a' b' c'

10 RMN ^1H : On opère dans le tétrachlorure de carbone, la référence étant le triméthylsilane (TMS)

a' : massif centré à 4 ppm.

b' : massif centré à 0,98 ppm et 1,9 ppm.

15 RMN ^{19}F : On opère également dans le tétrachlorure de carbone, la référence externe étant l'acide trifluoroacétique (TFA).

a : massif centré à + 4,0 ppm.

b : massif centré à + 64,0 ppm.

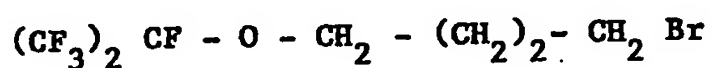
Exemple 2 : Synthèse de perfluoroisopropoxy-1 bromo-4 butane.

20 On prépare le complexe organoargentique comme dans l'exemple 1 et on le fait réagir sur 0,1 mole de dibromo-1,4 n-butane. On obtient 30 g de perfluoroisopropoxy-1 bromo-4 butane, soit un rendement de 93 %.

L'éther obtenu bout à 96° C et possède les spectres RMN suivants :

Spectre RMN ^1H : Solvant CCl_4 , référence TMS

25



a b a' b' c'

30 a' : massif centré à 4,03 ppm.

b' : massif centré à 1,82 ppm.

c' : massif centré à 3,63 ppm.

Spectre RMN ^{19}F : Solvant CCl_4 , référence TFA externe

35 a : massif centré à + 4,3 ppm.

b : massif centré à + 64,5 ppm.

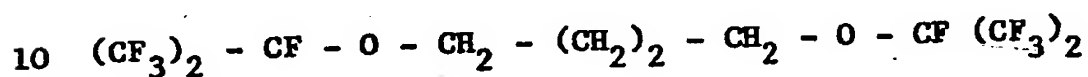
Exemple 3 : Synthèse de diperfluoroisopropoxy-1,4 butane.

On fait réagir 0,2 moles du complexe organoargentique de l'exemple 1 et 0,1 mole de dibromo-1,4 butane. On obtient 38 g de diperfluoroisopropoxy-1,4 butane, soit un rendement de 89 %.

5

L'éther obtenu a un point d'ébullition de 90° C et a donné les spectres RMN suivants :

Spectre RMN ^1H : Solvant CCl_4 , référence TMS.



a b a' b' a' b a

a' : massif centré à 4,12 ppm.

15 b' : massif centré à 1,85 ppm.

Spectre RMN ^{19}F : Solvant CCl_4 , référence TFA externe.

a : massif centré à + 4,0 ppm.

b : massif centré à + 64,0 ppm.

Exemple 4 : Synthèse de benzyloxy-1 n-perfluorooctane.

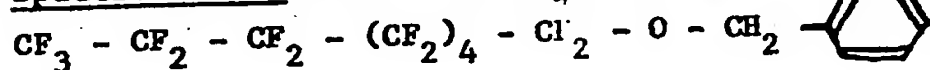
20 On prépare 0,1 mole de perfluorooctanolate d'argent par action de 0,1 mole de fluorure de perfluorooctanoïque sur une suspension de 0,1 mole de fluorure d'argent dans 500 ml de N,N-diméthylformamide, à 25° C, sous courant d'azote sec.

25 A l'alcoolate obtenu, on ajoute 0,1 mole de bromure de benzyle. La réaction est terminée au bout d'une demi-heure et l'éther fluoré est isolé par distillation.

On obtient 47 g de benzyloxy-1 n-perfluorooctane bouillant à 120° C sous 10 mm de mercure. Le rendement est donc de 90 %.

L'éther obtenu est caractérisé par ses spectres RMN :

30 Spectre RMN ^1H : Solvant CCl_4 , référence TMS



a d e c b a' b'

a' : singulet à 5,3 ppm.

35 b' : singulet à 7,37 ppm.

Spectre RMN ^{19}F : Solvant CCl_4 , référence TFA externe.

a : massif centré à + 5,05 ppm.

b : massif centré à + 9,0 ppm.

c : massif centré à + 44,0 ppm.

d : massif centré + 47,0 ppm.

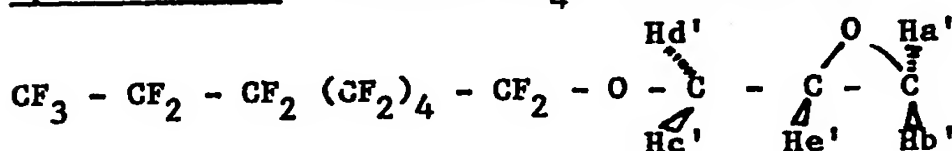
e : massif centré + 48,0 ppm.

Exemple 5 : Synthèse d'(époxy-2,3 propoxy)-1 perfluorooctane.

On prépare 0,1 mole de perfluorooctanolate d'argent comme dans l'exemple 4, qu'on fait réagir sur 0,1 mole de bromo-1 époxy-2,3 propane. Le mélange réactionnel est chauffé à 80°C pendant 4 heures pour accélérer la vitesse de réaction.

On obtient 41 g d'(époxy-2,3 propoxy)-1 perfluorooctane, soit un rendement de 80 %. L'éther obtenu a donné les spectres RMN suivant :

10 Spectre RMN ^1H : Solvant CCl_4 , référence TMS



a e d c b

15 a' : quadruplet à 2,5 ppm.

b' : triplet à 2,73 ppm.

a' : multiplet à 3,08 ppm.

d' et e' : massif à 3,97 ppm.

Ja' b' = 4,5 Hz

Jc' b' = 4,5 Hz

Je' a' = 2,5 Hz.

20 Spectre RMN ^{19}F : Solvant CCl_4 , référence TFA externe.

a : massif centré à + 5,5 ppm.

b : massif centré à + 9,75 ppm.

c : massif centré à + 41,1 ppm.

d : massif centré à + 44,0 ppm.

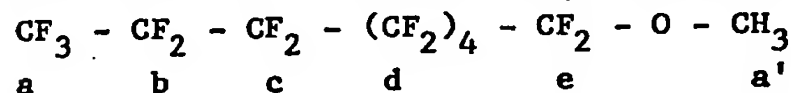
25 e : massif centré à + 45,0 ppm.

Exemple 6 : Synthèse du méthoxy-1 perfluorooctane.

On fait agir 0,1 mole d'iodure de méthyle sur 0,1 mole de perfluorooctanolate d'argent préparé comme dans l'exemple 4. On obtient 42 g de méthoxy-1 perfluorooctane, soit un rendement de 93 %.

30 L'éther obtenu a donné les spectres RMN suivants :

Spectre RMN ^1H : Solvant CCl_4 , référence TMS



a' : singulet à 2,75 ppm.

35 Spectre RMN ^{19}F : Solvant CCl_4 , référence TFA externe

a : massif centré à + 7,7 ppm.

b : massif centré à + 45,8 ppm.

c : massif centré à + 46,8 ppm.

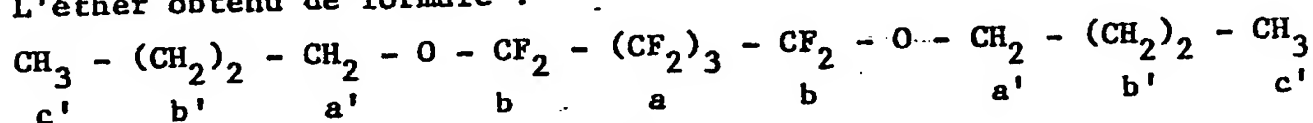
d : massif centré à + 42,5 ppm.

e : massif centré à + 14,2 ppm.

Exemple 7 : Synthèse du dibutoxy-1,5 perfluoropentane.

On prépare 0,1 mole de perfluoropentanediolate d'argent par action de 0,1 mole de fluorure de l'acide perfluoroglutarique sur une suspension de 0,2 mole de fluorure d'argent dans 1 litre d'acétonitrile, à température ambiante, sous atmosphère inerte. On ajoute à la solution d'argentique obtenue 0,2 moles de bromure de n-butyle. La solution est chauffée 4 heures en reflux du solvant. Le résidu obtenu après évaporation du solvant est distillé, et on recueille 30 g de dibutoxy-1,5 perfluoropentane soit un rendement de 75 %.

10 L'éther obtenu de formule :



a donné les spectres RMN suivants :

Spectre RMN ¹H : Solvant CCl₄, référence TMS

15 a' : triplet à 3,95 ppm.

b', c' : massif centré à 1,3 ppm.

Ja' b' = 6 Hz

Spectre RMN ¹⁹F : Solvant CCl₄, référence TFA externe.

a : massif centré à + 43,0 ppm.

b : triplet à + 10,0 ppm.

Jab = 1,2 Hz.

20 Les éthers fluorés obtenus dans les exemples précédents sont nouveaux, et la grande variété non seulement des halogénures organiques utilisés mais encore des chaînes fluorées, montre la généralité du procédé de l'invention. L'invention apporte donc un progrès considérable dans le domaine des éthers fluorés cités plus haut, puisque, jusqu'à présent, on ne savait pas préparer des éthers de formule $\text{Rf} - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{R}$ et que les éthers de formule $\text{Rf} - \underset{\text{R}'\text{f}}{\text{CF}} - \text{O} - \text{R}$

n'avaient pu être obtenus que dans quelques cas, au prix de conditions sévères et de rendements médiocres.

30 Les éthers fluorés de l'invention ont notamment une application comme agents hypnotiques ou anesthésiants, principalement pour ceux dont le point d'ébullition est bas, tel que le perfluoroisopropoxy-1 butane et une application comme monomères utiles pour préparer des polymères thermostables, ignifuges ou auto-lubrifiants tel que l'(époxy-2,3 propoxy)-1 perfluorooctane.

35 L'ensemble de ces éthers, de par leur propriétés, sont également utiles dans les domaines phytosanitaires et phytopharmaceutiques.

RE V E N D I C A T I O N S

1) - Ethers fluorés de formule générale $Z_f - R_f - \overset{M_f}{\underset{|}{CF}} - O - R_h - Z_h$ où M_f est choisi dans le groupe constitué par :

5 le fluor, auquel cas :

R_f est une chaîne alkylène perfluorée linéaire ou ramifiée comportant de 1 à 12 atomes de carbone,

R_h est une chaîne alkylène ou alkylarylène, linéaire ou ramifiée pouvant comporter des groupements nitro, époxy, des insaturations et des atomes d'halogènes.

10

Z_f est choisi dans le groupe constitué par le groupement $- O - R_h - Z_h$, auquel cas Z_h est un atome d'hydrogène, et le fluor, auquel cas, Z_h est un atome d'hydrogène.

un groupe trifluorométhyle, auquel cas :

15 R_f est un groupe perfluorométhylène.

R_h est un groupe méthylène.

Z_f est un atome de fluor.

Z_h est choisi dans le groupe constitué par les radicaux n-propyle, bromo-3 propyle et perfluoroisopropoxy-1 propyle.

20 2) - Procédé de fabrication d'éthers fluorés de formule générale $R_1 - \overset{R_2}{\underset{|}{CF}} - OR$

où R_1 est une chaîne alkylène perfluorée linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 12 atomes de carbone, R_2 est choisi dans le groupe constitué par le fluor et une chaîne de type R_1 , R est une chaîne alkylène ou alkylarylène linéaire ou ramifiée pouvant comporter des groupements nitro, époxy, des insaturations et des atomes d'halogènes, caractérisé en ce que on fait agir à une température comprise entre 10 et 80°C, sous pression atmosphérique et dans des conditions rigoureusement anhydres, un halogénure organique pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'halogènes choisis par le groupe constitué par le fluor, le chlore, le brome et l'iode, de formule générale RX où R est un groupe précédemment défini, sur une solution dans un solvant polaire aprotique d'un organoargentique perfluoré préparé par action sur une suspension de fluorure d'argent d'un composé perfluorocarbonylé choisi dans le groupe constitué par les perfluorocétones et les fluorures de perfluoroacides.

25

30

35

3) - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'organoargentique perfluoré est préparé par action de la perfluorocétone correspondante sur une suspension de fluorure d'argent, dans un solvant polaire aprotique, à température ambiante, sous courant de gaz inerte, dans des conditions

rigoureusement anhydres.

- 4) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 ou 3 caractérisé en ce que le solvant polaire aprotique est choisi dans le groupe constitué par l'hexaméthylphosphotriamide, le N,N- diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, l'acétonitrile, les diméthyléthers d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol et de triéthylèneglycol.